

DIARYLETHENE-BASED COMPOUND AND PRODUCTION THEREOF

Patent Number: JP4178383
Publication date: 1992-06-25
Inventor(s): HORIKAWA YUKIO; others: 03
Applicant(s): KANEBO LTD
Requested Patent: JP4178383
Application Number: JP19900302980 19901107
Priority Number(s):
IPC Classification: C07D409/08
EC Classification:
Equivalents: JP2793714B2

Abstract

NEW MATERIAL:A compound shown by formula I (n is 2-5; A is group shown by formula III; B is group shown by formula III; R<1> is alkyl; R<2> to R<5> are H, alkyl or alkoxy; R<6> is alkyl or alkoxy and at least one of R<2> to R<6> is alkoxy).

EXAMPLE:1-(1,2-Dimethyl-3-indolyl))-2-(2-cyano-3-methoxy-5- methylthienyl)-3,3,4,4,5,5-hexafluorocyclopentene.

USE:Having photochromic properties, suitable for light recording material, etc.

PREPARATION:An indole derivative shown by the formula IV (X<1> is Br or I) is reacted with a thiophene derivative shown by formula V (X<2> is Br or I) and a lithio forming agent such as butyllithium to give an aryllithio substance. This substance is reacted with a perfluoroalkene compound shown by formula VI.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑫ 公開特許公報 (A) 平4-178383

⑤Int.Cl.⁵
 C 07 D 409/08
 // C 09 K 9/02
 G 03 C 1/73
 (C 07 D 409/08
 209:00
 333:00)

識別記号 209
 B 503
 8829-4C
 8930-4H
 8910-2H
 7822-4C

④公開 平成4年(1992)6月25日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

③発明の名称 ジアリールエテン系化合物及びその製造法

②特 願 平2-302980

②出 願 平2(1990)11月7日

③発明者 堀川 幸雄 大阪府松原市柴垣1丁目27番12号
 ③発明者 角谷 律夫 大阪府大阪市都島区友渕町1丁目6番8-504号
 ③発明者 柚澤 誠 大阪府大阪市浪速区下寺町1丁目5番5号
 ③発明者 入江 正浩 福岡県春日市春日公園1丁目29番地
 ③出願人 鐘紡株式会社 東京都墨田区墨田5丁目17番4号

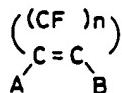
明細書

1. 発明の名称

ジアリールエテン系化合物及びその製造法

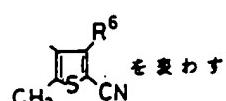
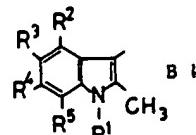
2. 特許請求の範囲

(1) 下記一般式(1)にて示されるジアリールエ
テニ系化合物。



… (1)

ただし、式中のnは2~5の整数、Aは

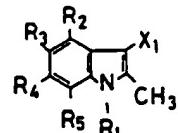


Bは

を表わす

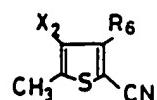
R'はアルキル基、R¹~R⁵は水素原
子、アルキル基又はアルコキシ基を表わ
す。R⁶はアルキル基又はアルコキシ基
を、R²~R⁴の少なくとも一つ以上は
アルコキシ基を表わす。

図 下記一般式(2)



… (2)

ただし、式中X₁は臭素原子又はヨウ素
原子を表わす。R₁~R₅は前記に同じ
にて示されるインドール誘導体と、下記一般
式(3)



… (3)

[ただし、式中X₁は臭素原子又はヨウ素原子を表わす。R₁は前記と同じにて示されるチオフェン誘導体と、ブチルリチウム又はリチウムジアルキルアミドのリチオ化剤と反応して得たアリールリチオ化物と、一般式(4)]



(ただし式中nは2～5の整数を表わす。)にて示されるバーフルオロアルケン化合物と反応せしめることを特徴とするジアリールエテン系化合物の製造法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、新規なジアリールエテン系化合物及びその製造法に係り、更に詳しくは、フォトクロミック性を有し、光記録材料などに好適なジアリ

ールエテン系化合物及びその製造法に関する。

(従来の技術)

近年、記録・記憶材料、複写材料、調光材料、印刷感光体、レーザ用感光体、マスキング材料、光量計あるいは表示材料に利用される光照射により可逆的に色相変化する種々のフォトクロミック性を有する化合物が提案されている。

例えば、それらのフォトクロミック化合物としてベンゾスピロビラン類、ナフトオキサジン類、フルギド類、ジアゾ化合物あるいはジアリールエテン類等の化合物が提案されている。

そして、このようなフォトクロミック化合物を可逆的な光記録材料に応用するためには特に次のような性能が要求される。すなわち、(1) 記録の安定性、(2) 繰り返し耐久性、(3) 高い感度、(4) 半導体レーザー感受性等である。ところが、前記既存のフォトクロミック化合物は、一般に着色状態又は消色状態のどちらか一方が熱的に不安定であり、室温に於いても数時間以内により安定な状態に戻るため、記録の安定性が確保できないとい

う欠点を有している。

又、光照射による二つの状態が熱的には比較的安定なものとして、フルギド類やジアリールエテン類が知られているが、記録材料に応用するには水分や酸素に対する安定性が十分でなかったり、あるいは、着色状態での吸収が低波長にあるため、光記録材料に簡便に使用できる半導体レーザーに感受性がないといった問題点が残っており、未だ光記録材料として十分満足な性能を有するフォトクロミック化合物がないのが現状である。

(発明が解決しようとする課題)

本発明は、このような事情に鑑み、なされたものであって、その目的とするところは、記録が熱、水分等に対して安定で、繰り返し耐久性に優れ、かつ半導体レーザーに感受性を有する等フォトクロミック材料として優れた特性を有するジアリールエテン系化合物及びその製造法を提供するにある。

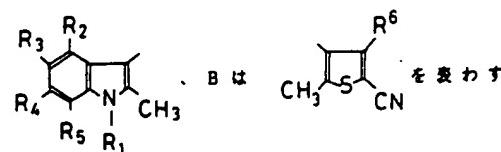
(課題を解決するための手段)

上述の目的は、下記一般式(1)にて示されるジ

アリールエテン系化合物。

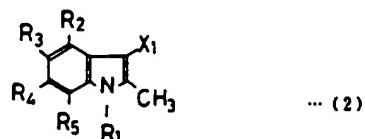


ただし、式中nは2～5の整数、Aは

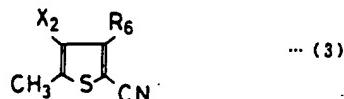


R¹はアルキル基、R²～R⁵は水素原子、アルキル基又はアルコキシ基を表わす。R⁶はアルキル基又はアルコキシ基をR¹～R⁵の少なくとも一つ以上はアルコキシ基を表わす。

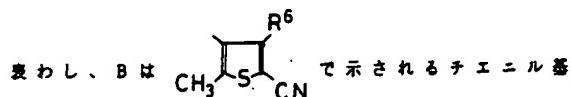
並びに、下記一般式(2)



[ただし、式中 X_1 は臭素原子又はヨウ素原子を表わす。 R_1 ~ R_5 は前記に同じにて示されるインドール誘導体と、下記一般式(3)]



[ただし、式中 X_2 は臭素原子又はヨウ素原子を表わす。 R_6 は前記に同じにて示されるチオフェン誘導体と、ブチルリチウム又はリチウムジアルキルアミドのリチオ化剤と反応して得たアリールリチオ化物と、一般式(4)]



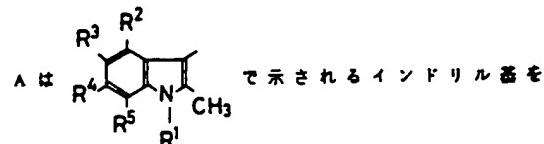
を表わす。 R^1 はアルキル基を表わすが、メチル、エチル又はプロピル基の低級アルキル基が好ましい。 R^2 ~ R^5 は水素原子、アルキル基、アルコキシ基を表わし、 R^6 はアルキル基又はアルコキシ基を表わすが、 R^1 ~ R^5 の少なくとも一つ以上がアルコキシ基であることが吸収波長を半導体レーザーの発振波長域まで長波長化するのに必要である。電子供与性のメトキシ基とチオフェン環の2位にある電子吸引性のシアノ基との相乗効果で吸収波長の長波長化が発現される。

本発明の一般式(1)にて示されるジアリールエテン系化合物は種々の方法により製造可能であるが、好適な製造方法の一例を挙げると次の通りである。

まず前記一般式(2)及び(3)で示されるアリ-

(ただし式中のロは2~5の整数を表わす。)にて示されるバーフルオロアルケン化合物と反応せしめることを特徴とするジアリールエテン系化合物の製造法により達成される。

本発明のジアリールエテン系化合物は、前記一般式(1)で表わされるものであり、カは2~5の整数で、二重結合と共にして、4~7員環の環状構造を有する。中でもロが3又は4の5又は6員環が特に好ましいフォトクロミック特性を示す。



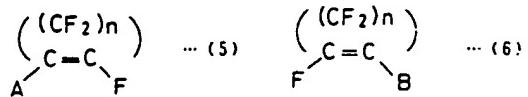
ルハライド、即ちインドール誘導体及びチオフェン誘導体をブチルリチウム又はリチウムジアルキルアミドと反応させ、ハロゲンをリチウムに置換したアリールリチオ化物とする。溶媒としてはテトラハイドロフランやジエチルエーテル等のエーテル系溶媒が好ましく用いられる。2種類のアリールハライドは通常等モル使用すれば良い。リチオ化剤のブチルリチウム、リチウムジアルキルアミドとしては、ローブチルリチウム、1-ブチルリチウム、1-ブチルリチウム、リチウムジイソプロピルアミド、リチウムジシクロヘキシルアミド等が挙げられるが、ローブチルリチウムのヘキサン溶液が好適に用いられる。リチオ化剤の量は、アリールハライドの総量に対して0.9~1.1倍モル使用するのが好ましい。

反応温度は、-45~-120℃で、好ましくは-70~-110℃の低温で行なう。反応時間は通常20分~3時間で、好ましくは30分~2時間である。

次に、生成したアリールリチオ化物に前記一

式(4)で示されるバーフルオロシクロアルケン化合物を添加するが、使用するバーフルオロシクロアルケン化合物の量はアリールハライドの総量に対して0.9～1.1倍モル用いるのが好ましく、希釈せずにあるいは溶媒に希釈して添加することができる。通常反応温度は-60～-110℃で、反応時間は30分～5時間である。反応終了後、すぐに水を加えて反応を完了させても、又室温まで反応液温を戻してから反応を完結させても良い。

製造方法として上記のように一般式(2)及び(3)で示されるインドール誘導体及びチオフェン誘導体の2種類のアリールハライドを同時に反応させる方法とは別に、1種類づつ順次反応させる方法も採用できる。すなわち、まず一方のアリールハライドをリチオ化し、バーフルオロシクロアルケン化合物を添加して、一つアリール基が導入された一般式(5)又は(6)で示されるモノアリールエテン誘導体とする。



(ただし、式中、n、A、Bは前記と同じ。)

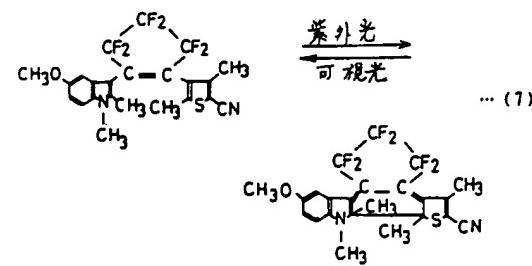
次に、もう一方のアリールハライドをリチオ化剤でアリールリチオ化物とし、前述のモノアリールエテン誘導体と反応させる方法である。モノアリールエテン誘導体は反応液そのまま、又は単離して用いることができる。

後者の逐次反応では、2種類のアリール基の導入された目的とするジアリールエテン系化合物を選択的に得る利点を有する。

前述の方法で得られた反応物からジアリールエテン系化合物を得るには、抽出、カラムクロマトグラフィー、再結晶等の方法を用いて分離、精製すれば良い。

本発明のジアリールエテン化合物は、その一例として、1-(1,2-ジメチル-5-メトキシ-

3-インドリル)-2-(2-シアノ-3,5-ジメチル-4-チエニル)-3,3,4,4,5,5-ヘキサフルオロシクロベンテンの例について説明すると、下記(7)式のように紫外光により閉環体に変化して緑色になる。



また、この閉環体に可視光を照射すると、元の開環体に戻り、消色する。

本発明のジアリールエテン誘導体は、着色状態も消色状態も熱安定性が高く、又水分に対しても安定で、長期間変化せず、良好に保持される。

又、着消色の繰り返し耐久性にも優れ、可逆的

な光情報記録材料に有利に使用することができる。着色状態の吸収極大波長が600nmを超える、吸収端も800nm以上となるので、670nm又は780nmの発振波長を有する半導体レーザーを使用することができ、光記録材料に好適に用いることができる。

本発明の新規ジアリールエテン系フォトクロミック化合物を含有する記録層を利用した本発明の光記録材料は、公知の方法で容易に得ることができる。

例えば、本発明のジアリールエテン系化合物を、公知の蒸着法により、適当な基板上に蒸着する方法、本発明のジアリールエテン系化合物を、ポリエステル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリメチルメタクリル酸樹脂、ポリカーボネイト樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等の樹脂バインダーと共に、ベンゼン、トルエン、ヘキサン、シクロヘキサン、メチルエチルケトン、アセトン、メタノール、エタノール、テトラヒド

ロフラン、ジオキサン、四塩化炭素、クロロホルム等の溶媒に分散又は溶解させて、適当な基板上に塗布する方法、本発明のジアリールエテン系化合物を前記のような溶媒に溶解し、ガラスセル等に封入する方法、等により、記録層を形成することによって、光記録材料とすることができます。

(発明の効果)

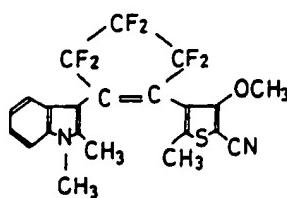
以上のように、本発明のジアリールエテン系化合物は、熱安定性、耐湿性に優れ、かつ発消色の繰り返し耐久性の良好なフォトクロミック性を有するとともに半導体レーザーによる記録あるいは消去が可能なので、これを用いれば性能の優れた可逆的光記録材料などを得ることができる。

又、本発明方法によれば、容易にかつ安価にジアリールエテン系化合物を製造できる。

以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

実施例 1

フィーを用いて分離、精製した結果、下記構造の
1-(1,2-ジメチル-3-インドリル)-2-(2-シアノ-3-メトキシ-5-メチル-4-チエニル)-3,3,4,4,5,5-ヘキサフルオロシクロベンテン 1.74 g (収率 37%) を淡黄色結晶として得た。



分析値：

(1) $^1\text{H-NMR}$

δ (ppm)	2.07 (s, 3 H)
	2.13 (s, 3 H)
	3.65 (s, 3 H)

(II) 1-(1,2-ジメチル-3-インドリル)-2-(2-シアノ-3-メトキシ-5-メチル-4-チエニル)-3,3,4,4,5,5-ヘキサフルオロシクロベンテンの合成

100 ml の 3 つロフラスコに 1,2-ジメチル-3-プロモインドール 224 g (10 mmol) と 4-ヨウ化-2-シアノ-3-メトキシ-5-メチルチオフェン 279 g (10 mmol) とテトラハイドロフラン 40 ml を入れ、窒素気流下で -100°C で冷却後、n-ブチルリチウムヘキサン溶液 10 mmol を滴下し、30 分間攪拌した。

次に、バーフルオロシクロベンテン 212 g (10 mmol) のテトラハイドロフラン溶液 10 ml を 1.5 分間で滴下した。1 時間反応させた後、2 時間かけて徐々に室温まで戻した。

反応終了後、50 ml の水を滴下し、ジエチルエーテルで 3 回抽出した。エーテル層を集め、乾燥後、エーテルを留去した。

反応生成物をシリカゲルのカラムクロマトグラ

4.10 (s, 3 H)
7.1 ~ 7.6 (m, 4 H)

(II) MS (m/e) 470 (M⁺)
(III) IR (cm⁻¹) 2210 (v cm⁻¹)

四 フォトクロミック性

上記で合成した化合物をベンゼンに 10⁻⁴ モル / l になるように溶解して得た溶液を 1 × 1 × 4 cm³ の石英ガラスセルに入れ、これにガラスフィルター (U-330, HOYA 社製) を装着した 100 W 水銀灯 (オスラム社製) により紫外光を 30 秒間照射したところ緑色に着色した。吸収スペクトルは第 1 図に実線で示すものから 635 nm に極大吸収を持ち、吸収端が 850 nm を超える点線で示すものに変化した。

次に、緑色に着色した溶液にカットフィルター (日本真空光学社製) を装着した 100 W の水銀灯により 500 nm 以上の可視光を 30 秒間照射したところ、ただちに消色し、元の無色の状態に変化した。この変化は可逆的に繰り返すことができた。

繰り返し耐久性（可逆的着色消色サイクル耐性）
上記で合成した化合物の1.0 mgをポリメチルメタクリレート1.00 mgとともにトルエン1mlに溶解し、これを1×3 cm角の石英ガラス板上にスピンドルコートティング法により塗布、乾燥して記録層を作製した。この記録層の吸収スペクトルの635 nmにおける吸光度は0.038であった。

この記録層に360 nmの干涉フィルター（日本真空光学社製）を装着した500 Wのキセノンランプ（浜松ホトニクス社製）により紫外光を60秒間照射し、全面着色状態にした。得られた着色状態の吸収スペクトルの635 nmにおける吸光度は0.392であった。次にこの着色状態の記録層に670 nmの干涉フィルター（日本真空光学社製）を装着した500 Wのキセノンランプにより赤色光を60秒間照射したところ消色し、この記録層の吸収スペクトルの吸光度は0.038に戻った。この紫外光、可視光の交互照射により着色消色を1サイクルとして、繰り返し耐久性試験を行った。この結果を第2図に示した。第2図

に示すように300回繰り返した時点での635 nmの吸光度は消色状態で0.042、着色状態で0.369と優れた繰り返し耐久性を有していた。保存安定性

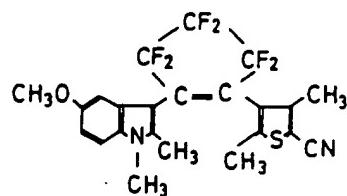
繰り返し耐久性で使用したものと同様にして作製した記録層の2枚のうち一方を紫外光により着色し、他方を未着色のまま、アルミホイルで遮光し、温度80℃、湿度65%RHの恒温恒湿槽に入れ、吸光度の変化を観察した。その結果を第3図に示してあるが、30日間経過しても吸光度の変化はほとんどなく、記録を安定に保存することができた。

実施例2

(II) 1-(1,2-ジメチル-5-メトキシ-3-イソドリル)-2-(2-シアノ-3,5-ジメチル-4-チエニル)-3,3,4,4,5,5-ヘキサフルオロシクロヘキサンの合成

実施例1と同様にして、3-ブロモ-1,2-ジメチル-5-メトキシイソドール2.54 g (10 mmole) と4-ヨウ化-2-シアノ-3,5-ジ

メチルチオフェン2.63 g (10 mmole) を用いて、下記構造の1-(1,2-ジメチル-5-メトキシ-3-イソドリル)-2-(2-シアノ-3,5-ジメチル-4-チエニル)-3,3,4,4,5,5-ヘキサフルオロシクロヘキサン1.21 g (収率25%)を得た。



分析値：

(I) $^1\text{H-NMR}$

δ (ppm)	1.99 (s, 3 H)	3.56 (s, 3 H)
	2.10 (s, 3 H)	3.80 (s, 3 H)
	2.31 (s, 3 H)	6.7 ~ 7.2 (m, 3 H)

(II) MS (m/e)	484 (M ⁺)
(III) IR (cm ⁻¹)	2215 (ν _{C≡N})

(II) フォトクロミック性

実施例1と同様にして、紫外光を照射したところ、676 nmに吸収極大を持ち、吸収端が900 nm近く迄延びた緑色の吸収スペクトルに変化した。この着色体は、可視光の照射により元の無色の状態に戻り、可逆的変化が認められた。可視光としては、半導体レーザーの発振波長である670, 780 nmの光を消色に使用することができた。

実施例1と同様にして作製した記録層の繰り返し耐久性と保存安定性を測定した。

300回の着色、消色の繰り返しを行なっても、着色、消色の吸光度差が初期の90%を保持しており、良好な耐久性があった。又、80℃、65%RHの雰囲気下において30日間経過しても着

色及び消色状態の吸光度にはほとんど変化がなく、優れた耐熱性、耐湿性を有していた。

4. 図面の簡単な説明

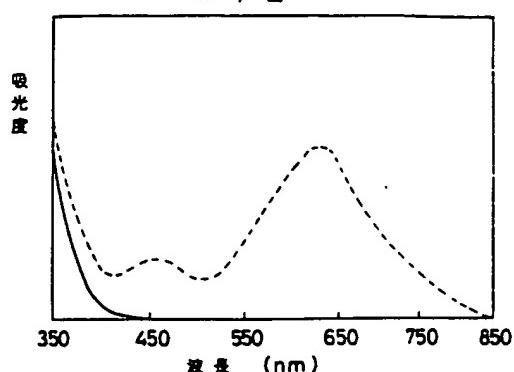
第1図は実施例1で合成した化合物のベンゼン溶液中の吸収スペクトルの光変化を示す線図である。第2図は実施例1で作製した光記録層の紫外光および可視光の交互照射にともなう640 nmにおける吸光度の変化を示した線図である。又、第3図は実施例1で作製した光記録層の着色及び消色状態の80%における経日変化を示した図である。

第4図は実施例2で合成した化合物のベンゼン溶液での吸収スペクトルの光変化を示す図である。

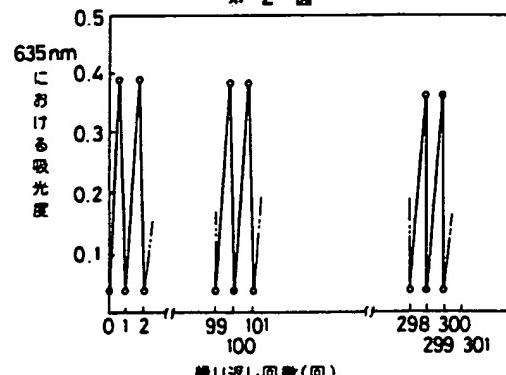
出願人 錦 紡 株 式 会 社



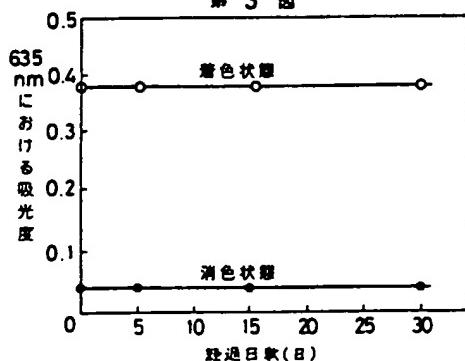
第1図



第2図



第3図



第4図

